

Title	Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Singlet Mono- and Poly-Nuclear Transition-Metal Systems
Author(s)	福井, 仁之
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59101
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について こちら をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【69】

氏 名 福 井 仁 之

博士の専攻分野の名称 博 士 (理学)

学 位 記 番 号 第 2 5 2 5 4 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 2 4 年 3 月 2 2 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

基礎工学研究科物質創成専攻

学 位 論 文 名 Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Singlet Mono- and Poly-Nuclear Transition-Metal Systems

(開殻一重項単核および多核遷移金属系の三次非線形光学物性に関する理論的研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 中野 雅由

(副査)
教 授 真島 和志 教 授 實川浩一郎 准教授 重田 育照

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では開殻一重項性を示す単核および多核遷移金属系において、三次非線形光学(NLO)物性の制御・増大のための分子設計指針の構築を目指し、これらの系の第二超分極率(分子スケールでの三次NLO物性)を「開殻性」の観点から検討した。第1部ではNLO、開殻性、開殻系のNLO物性に関する一般理論および本研究で開発した計算・解析法について記述した。第2部では、開殻一重項単核遷移金属錯体である、平面四配位 σ -セミキノネート錯体 $[M(\sigma-C_6H_4X_2)_2]$ の静的第二超分極率を開殻性(ジラジカル性)の観点から検討し、以下の特徴を見出した。(i)系のジラジカル性は中心金属Mと配位原子Xに依存して開殻領域から完全開殻領域まで幅広く変化する、(ii)第二超分極率はジラジカル性に依存して大きな変化を示す、(iii)中間ジラジカル領域で第二超分極率が増大する。これらの結果は、MとXの組み合わせによる系のジラジカル性の変化予測と、それに基づく第二超分極率の制御可能性を示している。また、 $Ni(\sigma-C_6H_4X_2)_2$ を用いて、slipped-stack型に積層された分子集合体における分子間相互作用効果を検討したところ、中程度のジラジ

カル性を有する開殻分子からなる集合体において第二超分極率の著しい増大が見られた。この結果から、結晶や分子集合体の場合においても、中間ジラジカル分子系の優位性が示された。一方、第3部では、開殻一重項多核遷移金属系である一次元遷移金属鎖について金属-金属多重結合に由来する開殻性と第二超分極率の相関について検討した。その結果、この系は中程度の開殻性を有する $d\sigma$ 電子の寄与により第二超分極率が増大する特殊な系であることが判明し、これまでにない新規な「 σ -dominant三次NLO系」の存在が予測された。また、開殻一重項遷移金属鎖の三次NLO物性制御のためには、(i) $d\sigma$ 軌道の開殻性、(ii)最外殻 d 原子軌道の広がり、(iii)遷移金属鎖の鎖長(核数)、(iv)結合交替が重要であることが明らかとなった。

以上のように本研究では、開殻一重項性を有する平面四配位 σ -セミキノネート錯体と、一次元遷移金属鎖について、それらの特異な電子状態と三次NLO物性を「開殻性」の観点から統一的に理解し、得られた構造-特性相関に基づいて、従来系を凌駕する三次NLO物性を有する系の分子設計とその物性制御の指針を提案した。特に、従来のNLO系(π 電子共役系)とは異なる新規な「 σ -dominant三次NLO系」を初めて見出したことは、光学応答量と化学構造の相関についてのより深い理解を与えるだけでなく、NLO物質の今後の探索領域の拡大にも寄与するものと考えられる。ポリアセン、グラフェン等に代表されるように、最近、「開殻一重項化合物」の電子状態、磁気的性質、光学的性質、電子輸送特性などが化学、物理の両分野から注目を集めている。本研究は、 d 電子に起因する開殻性を有する遷移金属含有系の特異なNLO物性の解明と物質設計という立場からこれらの分野の更なる発展に貢献すると期待される。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では開殻一重項性を示す単核および多核遷移金属系において、三次非線形光学(NLO)物性の制御・増大のための分子設計指針構築を目指し、三次NLO物性の分子レベルの起源である第二超分極率を「開殻性」の観点から検討している。

本論文ではまず、平面四配位 σ -セミキノネート錯体 $[M(\sigma-C_6H_4X_2)_2]$ に着目し、中心金属と配位原子に対するジラジカル性と第二超分極率の著しい依存性を見出し、特に中間ジラジカル性を有する錯体が大きな第二超分極率を示すことを明らかにしている。この結果に基づいて、中心金属と配位原子の組み合わせによる系のジラジカル性の変化予測と、第二超分極率の制御可能性を提案している。また、 $Ni(\sigma-C_6H_4X_2)_2$ を用いて、slipped-stack型に積層された分子集合体における分子間相互作用効果を検討し、結晶や分子集合体の場合においても、中間ジラジカル分子系が三次NLO化合物として従来の開殻分子系に優ることを予測している。

続いて、開殻一重項多核遷移金属系である遷移金属-金属結合系に着目し、その開殻性と第二超分極率を検討している。その結果、軌道対称性と開殻性と三次NLO物性との相関を明らかにするとともに、これまでにない新規な「 σ -dominant三次NLO系」の存在を予測している。また、 d 原子軌道と三次NLO物性との相関を解明し、それに基づいて、開殻一重項性の遷移金属-金属結合系における三次NLO物性の制御・増大指針を提案している。さらに、中間開殻性を有する多核系において、第二超分極率の著しい鎖長依存性を見出すとともに、結合交替効果の重要性も明らかにしている。

以上のように本論文では、開殻一重項性の平面四配位 σ -セミキノネート錯体と、遷移金属-金属結合系について、それらの特異な電子状態と三次NLO物性を「開殻性」の観点から統一的に理解し、得られた構造-特性相関に基づいて、従来系を凌駕する新規三次NLO系の分子設計とその物性制御指針を提案している。特に、従来のNLO系(π 電子共役NLO系)とは異なる新規な「 σ -dominant三次NLO系」を初めて見出したことは、光学応答量と化学構造の相関についてのより深い理解を与えるだけでなく、NLO物質の今後の探索領域の拡大にも寄与するものと考えられる。以上により、本論文は学術的に高いレベルの内容を有しており、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。